

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-144044

(43)Date of publication of application : 25.05.2001

(51)Int.Cl.

H01L 21/304

B24B 37/00

C23F 1/18

C23F 1/26

H01L 21/306

// H01L 21/3205

(21)Application number : 11-321720

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 11.11.1999

(72)Inventor : UCHIDA TAKESHI  
KAMIGATA YASUO  
TERASAKI HIROKI  
KURATA YASUSHI  
IGARASHI AKIKO

## (54) METAL POLISHING FLUID AND POLISHING METHOD USING IT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a metal polishing fluid which can realize the high CMP speed of tantalum and tantalum oxide, realize high flatness, reduce a dishing value and an erosion value, and form the flush pattern of a metal film with high reliability, and to provide a polishing method using the fluid.

SOLUTION: A board on which a film to be polished is formed is pressed against a polishing cloth on a polishing surface plate and, in that state, the polishing surface plate and the board are moved relatively to each other while a metal polishing fluid containing fluorine-containing compound and water is supplied to the polishing cloth.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**JP 2001-144044 A**

(11) Publication number : 2001-144044 (51) Int. Cl. H01L 21/304  
(43) Date of publication of application : 25.05.2001  
(21) Application number : 11-321720 (71) Applicant : HITACHI CHEM CO LTD  
(22) Date of filing : 11.11.1999 (72) Inventor : UCHIDA TAKESHI  
KAMIGATA YASUO  
TERASAKI HIROKI  
KURATA YASUSHI  
IGARASHI AKIKO

**(54) METAL POLISHING FLUID AND POLISHING METHOD USING IT****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a metal polishing fluid which can realize the high CMP speed of tantalum and tantalum oxide, realize high flatness, reduce a dishing value and an erosion value, and form the flush pattern of a metal film with high reliability, and to provide a polishing method using the fluid.

SOLUTION: A board on which a film to be polished is formed is pressed against a polishing cloth on a polishing surface plate and, in that state, the polishing surface plate and the board are moved relatively to each other while a metal polishing fluid containing fluorine-containing compound and water is supplied to the polishing cloth.

**Disclaimer**

This is a machine translation performed by INPIT (<http://www.ipdl.inpit.go.jp>) and received and compiled with PatBot (<http://www.patbot.de>). PatBot can't make any guarantees that this translation is received and displayed completely!

**Notices from INPIT**

Copyright (C) JPO, INPIT

The JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

 CLAIMS
 

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Polish liquid for metals containing a fluorine-containing compound and water.

[Claim 2] Polish liquid for metals according to claim 1 whose fluorine-containing compound is at least one sort chosen from an organic fluorine compound, inorganic fluorine compounds, and those ammonium salt.

[Claim 3] Polish liquid for metals according to claim 1 or 2 which contains a metaled oxidizer further.

[Claim 4] Polish liquid for metals according to claim 1 to 3 which contains a metal oxide resolvent further.

[Claim 5] Polish liquid for metals according to claim 1 to 4 which contains further the protective coat formation agent to a surface of metal.

[Claim 6] Polish liquid for metals according to claim 1 to 5 which contains a water soluble polymer further.

[Claim 7] Polish liquid for metals according to claim 3 to 6 whose metaled oxidizer is at least one sort chosen from a hydrogen peroxide, a nitric acid, a potassium periodate, a hypochlorous acid, and ozone water.

[Claim 8] Polish liquid for metals according to claim 4 to 7 whose metal oxide resolvent is at least one sort chosen from an organic acid.

[Claim 9] Polish liquid for metals according to claim 5 to 8 whose protective coat formation agent is at least one sort chosen from a nitrogen-containing compound and its salt, the mercaptan, the glucose, and the cellulose.

[Claim 10] Polish liquid for metals according to claim 6 to 9 it is [ liquid ] at least one sort as which the water soluble polymer was chosen from the group which it becomes from polyacrylic acid or its salt, polymethacrylic acid or its salt, polyacrylamide, polyvinyl alcohol, and a polyvinyl pyrrolidone.

[Claim 11] Polish liquid for metals according to claim 6 to 10 using at least two or more sorts from which 500 or more weight average molecular weight differs [ the weight average molecular weight of a water soluble polymer ].

[Claim 12] Polish liquid for metals which contains an abrasive grain in the polish liquid for metals according to claim 1 to 11 1 or less % of the weight.

[Claim 13] Polish liquid for metals according to claim 1 to 12 whose metal membrane ground is the barrier layer of copper and a copper alloy.

[Claim 14] Polish liquid for metals according to claim 13 whose above-mentioned barrier layers are a tantalum, tantalum nitride, a tantalum alloy, and other tantalum alloys.

[Claim 15] The polish approach which grinds the ground film by moving a turn table and a substrate relatively where the substrate which has the ground film is pressed to abrasive cloth, supplying the polish liquid for metals according to claim 1 to 14 on the abrasive cloth of a turn table.

---

 DETAILED DESCRIPTION
 

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the polish approach using the polish liquid for metals and it in the wiring process of a semiconductor device.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, new ultra-fine processing technology is developed with high integration of a semiconductor integrated circuit (it is described as Following LSI), and high-performance-izing. chemical

machinery polish (it is described as Following CMP) -- it is the technique in which law is also one of them and is frequently used in flattening of the interlayer insulation film in an LSI production process, especially a multilayer-interconnection formation process, metal plug formation, and embedding wiring formation. This technique is indicated by U.S. Pat. No. 4944836.

[0003]Moreover, in order to high-performance-ize LSI recently, use of a copper alloy is tried as a wiring material. However, micro processing by the dry etching method frequently used by formation of the conventional aluminium alloy wiring is difficult for a copper alloy. Then, the so-called DAMASHIN method which deposits and embeds a copper alloy thin film on the insulator layer which has formed the slot beforehand, removes copper alloy thin films other than a slot by CMP, embeds them, and forms wiring is mainly adopted. This technique is indicated by JP,2-278822,A.

[0004]The general approach of metaled CMP sticks a scouring pad on a circular turn table (platen), dips a scouring pad front face with the polish liquid for metals, forces the field in which the metal membrane of a base was formed, where a predetermined pressure (it is described as the polishing pressure force below) is applied from the rear face, it turns a turn table, and it removes the metal membrane of heights by the mechanical friction of polish liquid and the heights of a metal membrane.

[0005]Generally the polish liquid for metals used for CMP consists of an oxidizer and a solid-state abrasive grain, and a metal oxide solvent and a protective coat formation agent are added further if needed. A metal membrane front face is first oxidized by oxidation, and it is considered to be a fundamental mechanism to shave off the oxidizing zone with a solid-state abrasive grain. Since the oxidizing zone of the surface of metal of a crevice seldom touches a scouring pad and the effectiveness by the solid-state abrasive grain to shave off does not reach, with advance of CMP, the metal layer of heights is removed and flattening of the base front face is carried out. It is indicated about this detail by 3460-3464 pages of volume [ 138th ] No. 11 (1991 issue) of Journal of Electrochemical Society (Journal of Electrochemical Society).

[0006]To add a metal oxide solvent as an approach of raising the polish rate by CMP is confirmed. If the grain of the metallic oxide shaved off with the solid-state abrasive grain is dissolved in polish liquid, it can be interpreted as it being for the effectiveness by the solid-state abrasive grain to shave off to increase. However, if the oxidizing zone on the front face of a metal membrane of a crevice is also dissolved (it is described as etching below) and a metal membrane front face is exposed, a metal membrane front face will oxidize further with an oxidizer, if this is repeated, etching of the metal membrane of a crevice will advance, and we are anxious about the flattening effectiveness being spoiled. In order to prevent this, a protective coat formation agent is added further. It is important to balance the effectiveness of a gold oxide group solvent and a protective coat formation agent, it is seldom etched, but the shaved-off grain of an oxidizing zone is dissolved efficiently, and, as for the oxidizing zone on the front face of a metal membrane of a crevice, it is desirable for the polish rate by CMP to be large.

[0007]Thus, while a CMP rate (polish rate by CMP) improves by adding a metal oxide solvent and a protective coat formation agent, and adding the effectiveness of a chemical reaction, the effectiveness that the damage on a metal layer front face (damage) by which CMP is carried out is also reduced is acquired.

[0008]however, in performing embedding wiring formation by CMP using the polish liquid for metals containing the conventional solid-state abrasive grain(1) Generating of the phenomenon (it is described as dishing below) in which it is corroded isotropic and the surface central part of embedded metal wiring becomes depressed like a pan, (2) Problems, such as a cost rise resulting from that the washing process for removing the solid-state abrasive grain which remains on generating of the polish blemish (scratch) originating in a solid-state abrasive

grain and the base front face after (3) polishes is complicated, and the cost price of the (4) solid-state abrasive grain itself and waste fluid processing, arise.

[0009]In order to control the corrosion of dishing or the copper alloy under polish and to form reliable LSI wiring, the approach using the polish liquid for metals containing the gold oxide group solvent which consists of aminoacetic acid or amidosulfuric acid, such as a glycine, and BTA (benzotriazol) is advocated. This technique is indicated by JP,8-83780,A.

[0010]In metal embedding formation of plug wiring formation of DAMASHIN wiring formation of copper or a copper alloy, a tungsten, etc., when the polish rate of the diacid-ized silicone film which is an interlayer insulation film formed in addition to an embedding part is also large, SHININGU to which the thickness of wiring becomes thin the whole interlayer insulation film occurs. Consequently, since dispersion in resistance arises with an increment, a pattern consistency, etc. of wiring resistance, the property that the polish rate of a diacid-ized silicone film is sufficiently small is required from the metal membrane ground. Then, the approach of making pH of polish liquid larger than electric dissociation exponent-0.5 is advocated by controlling the polish rate of diacid-ized silicon with the anion produced by dissociation of an acid. This technique is indicated by for example, the patent No. 2819196 official report.

[0011]On the other hand, a tantalum, a tantalum alloy and tantalum nitride, other tantalum compounds, etc. are formed in lower layers, such as copper of wiring, or a copper alloy, as a barrier layer for copper diffusion prevention into an interlayer insulation film. Therefore, it is necessary to remove the exposed barrier layer by CMP except the wiring part embedding copper or a copper alloy. however, these barrier layers -- a conductor -- since the degree of hardness is high compared with copper or a copper alloy, as for the film, CMP rate sufficient in the combination of the abrasive materials for copper or copper alloys is not obtained in many cases. then, the 1st process which grinds copper or a copper alloy and a barrier layer -- the two-step polish approach which consists of the 2nd process which grinds a conductor is examined.

[0012]By the two-step polish approach which consists of the 1st process which grinds copper or a copper alloy, and the 2nd process which grinds a barrier layer, since the degree of hardness and chemical property of the ground film differ from each other, the thing of a considerably different property is examined about constituents, such as pH of polish liquid, an abrasive grain, and an additive. The tantalum compound of a tantalum, the tantalum alloy and tantalum nitride which are used as a barrier layer, or others is chemically stable, etching is difficult for it, and it is supposed at the room temperature that it is the compound which can be etched only a fluorine-containing compound. However, only with the fluorine-containing compound, it is supposed that the high CMP polish rate of a tantalum or tantalum nitride is not obtained, and the polish technique of the barrier layer using the polish liquid containing both an abrasive grain and a fluorine-containing compound is developed. This technique is indicated by JP,10-67986,A.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, when forming wiring and a plug by CMP using the abrasive material which contains the solid-state abrasive grain for the conventional metal membrane polish as a principal component, the problem mentioned to the following (1) - (6) at least has occurred.

(1) Generating of the phenomenon (it is henceforth described as erosion) in which the insulator layer front face of the phenomenon (dishing) and the wiring section perimeter which the surface central part of metal wiring embedded to the interior of the slot formed in the insulator layer is ground more superfluously than a circumference part, and are dented is ground, (2) Generating of the polish blemish (scratch) by the solid-state abrasive grain for polish, the increment in a washing process originating in many polish abrasive grains remaining on the wafer front face after (3) CMP, (4) Cost quantity of the article of consumption

used for CMP originating in the manufacturing cost of an abrasive grain, the abrasive grain blinding on a pad, etc., (5) (6) recycle which needs the abrasive grain precipitate prevention device in an abrasive material supply system, the raising dust reduction device in the clean room accompanying abrasive grain use, waste fluid processing, etc. is not easy, and it is cost quantity. It is the cause that all the above-mentioned troubles perform CMP by the abrasive material containing a high-concentration polish abrasive grain. However, the tantalum compound of a tantalum, the tantalum alloy and tantalum nitride which are used as a barrier layer, or others is supposed that etching is difficult, it is chemically stable, mechanical polish is not so easy as copper or a copper alloy, either, since the degree of hardness is high, and it is necessary to raise the degree of hardness of an abrasive grain. So, when the polish crack occurred in copper or a copper alloy when the degree of hardness of an abrasive grain was raised, it became the cause of a poor electrical property or particle concentration of an abrasive grain was made high, the polish rate of a diacid-ized silicone film became large, and there was a problem that erosion occurred. Furthermore, the fluorine-containing compound had the problem that erosion increased, by the polish approach of the barrier layer using the polish liquid containing both an abrasive grain and a fluorine-containing compound in order to etch not only a barrier layer but a diacid-ized silicone film. This invention offers the polish approach using the polish liquid for metals and it which discover the high CMP rate of a tantalum or tantalum nitride, enable high flattening, the amount reduction of dishing, and the amount reduction of erosion, and make possible embedding pattern formation of a reliable metal membrane. moreover, this invention -- copper or a copper alloy, and a barrier layer -- a conductor can be ground efficiently continuously and the polish approach of the substrate which makes possible embedding pattern formation of a reliable metal membrane is offered.

[0014]

[Means for Solving the Problem] This invention is the polish liquid for metals containing (1) fluorine-containing compound and water. (2) The polish liquid for metals according to claim 1 whose fluorine-containing compound is at least one sort chosen from an organic fluorine compound, inorganic fluorine compounds, and those ammonium salt, (3) The above (1) which contains a metaled oxidizer further, or polish liquid for metals given in (2), (4) The above (1) which contains a metal oxide resolvent further thru/or polish liquid for metals given in either of (3), (5) The above (1) which contains further the protective coat formation agent to a surface of metal thru/or polish liquid for metals given in either of (4), (6) The above (1) which contains a water soluble polymer further thru/or polish liquid for metals given in either of (5), (7) The above (3) whose metaled oxidizer is at least one sort chosen from a hydrogen peroxide, a nitric acid, a potassium periodate, a hypochlorous acid, and ozone water thru/or polish liquid for metals given in either of (6), (8) The above (4) whose metal oxide resolvent is at least one sort chosen from an organic acid thru/or polish liquid for metals given in either of (7), (9) The above (5) whose protective coat formation agent is at least one sort chosen from a nitrogen-containing compound and its salt, the mercaptan, the glucose, and the cellulose thru/or polish liquid for metals given in either of (8), (10) A water soluble polymer Polyacrylic acid or its salt, polymethacrylic acid, or its salt, The above (6) which is at least one sort chosen from the group which consists of polyacrylamide, polyvinyl alcohol, and a polyvinyl pyrrolidone thru/or the polish liquid for metals given in either of (9), (11) The above (6) using at least two or more sorts from which 500 or more weight average molecular weight differs [ the weight average molecular weight of a water soluble polymer ] thru/or polish liquid for metals given in either of (10), (12) Polish liquid for metals which contains an abrasive grain in the polish liquid for metals the above (1) thru/or given in either of (11) 1 or less % of the weight, (13) The above (1) whose metal membrane ground is the barrier layer of copper and a copper alloy thru/or the polish liquid for metals given in either of (12), and the (14) above-mentioned barrier layer are the polish liquid

for metals given in the above (13) which is a tantalum, tantalum nitride, a tantalum alloy, and other tantalum alloys. Moreover, this invention is the polish approach which grinds the ground film by moving a turn table and a substrate relatively, where the substrate which has the ground film is pressed to abrasive cloth, supplying the above (1) thru/or the polish liquid for metals given in either of (14) on the abrasive cloth of (15) turn tables.

[0015]

[Embodiment of the Invention]The polish liquid for metals of this invention contains a fluorine-containing compound and water. As a fluorine-containing compound used by this invention, at least one sort chosen from an organic fluorine compound or inorganic fluorine compounds, and those ammonium salt is desirable, and at least one sort chosen from F-butanoic acid, F-hexanoic acid, F-octanoic acid, F-decanoic acid, F-dodecanoic acid, a trifluoro acrylic acid, pentafluoro benzoic acids, and those ammonium salt is desirable. The polish liquid for metals in this invention can contain a metaled oxidizer further. As an oxidizer used by this invention, at least one sort chosen from a hydrogen peroxide, a nitric acid, a potassium periodate, a hypochlorous acid, and ozone water is desirable. The polish liquid for metals in this invention can contain the protective coat formation agent to a surface of metal further. The protective coat formation agent used by this invention forms a protective coat in a surface of metal, and its at least one sort chosen from a nitrogen-containing compound and its salt, the mercaptan, the glucose, and the cellulose is desirable as a protective coat formation agent. The polish liquid for metals in this invention can contain a water soluble polymer further. As a water soluble polymer used by this invention, a kind is [ choose / out of polysaccharide, polycarboxylic acid, polycarboxylic acid ester its salt, and a vinyl system polymer ] desirable in it being few. The polish liquid for metals in this invention can respond to \*\* further, and can contain at least one or more kinds of metal oxide resolvents and abrasive grains, such as an organic acid. A part of metal membrane is removable at least with the process which grinds the metal membrane which consists of a cascade screen containing at least one sort of metal layers chosen from the oxide of copper, a copper alloy and copper, or a copper alloy using the polish liquid for metals of this invention. The polish approach of this invention can grind the ground film by moving a turn table and a substrate relatively, where the substrate which has the ground film is pressed to abrasive cloth, supplying the aforementioned polish liquid for metals on the abrasive cloth of a turn table.

[0016]In this invention, the polish approach of the substrate using the polish liquid for metals and it which discover high polish of a tantalum and tantalum nitride can be offered by using a fluorine-containing compound. If pH of the polish liquid for metals in this invention is large exceeding 9, the CMP rate of a diacid-ized silicone film will become large. The addition of an acid can adjust pH. Moreover, addition of alkali components, such as ammonia, a sodium hydroxide, and a tetramethylammonium hydride, can also adjust. A metaled oxidizer, a water soluble polymer, and an abrasive grain may be added if needed.

[0017]It is formed and filled up with the metal membrane which contains copper and copper alloys (copper/chromium) on the base which has a crevice on a front face in this invention. If CMP of this base is carried out using the polish liquid for metals by this invention, CMP of the metal membrane of the heights of a base will be carried out alternatively, a metal membrane will be left behind to a crevice, and a desired conductor pattern will be obtained. With the polish liquid for metals of this invention, a solid-state abrasive grain does not need to be included substantially, and in order that CMP may progress by friction with a soft scouring pad mechanically far rather than a solid-state abrasive grain, a polish blemish is reduced dramatically. The polish liquid for metals of this invention uses a fluorine-containing compound and water as an indispensable component. A metaled oxidizer, a metal oxide solvent, a protective coat formation agent, and a water soluble polymer can be included if needed. A



solid-state abrasive grain can also be used although it does not need to be contained substantially.

[0018]The oxidizer of the metal of the polish liquid for metals in this invention has desirable concentration in it being 0.01 - 1.5 % of the weight, when it contains a water soluble polymer. In order to stick to a water soluble polymer on the tantalum compound or its oxide-film front face of a tantalum, a tantalum alloy and tantalum nitride, or others, the oxidizer density range from which a high CMP rate is obtained becomes small. Moreover, since it is easy to stick on the front face of nitriding compound film, such as tantalum nitride and titanium nitride, especially to a water soluble polymer, the CMP rate of nitriding compound film, such as tantalum nitride and titanium nitride, becomes small. On the other hand, a water soluble polymer has the metaled surface protective coat formation effectiveness, and raises flattening properties, such as dishing and erosion.

[0019]As a fluorine-containing compound, what was chosen from the following groups is suitable. Trifluoroacetic acid, a trifluoro propionic acid, F-butanoic acid, F-hexanoic acid, F-octanoic acid, F-decanoic acid, F-dodecanoic acid, a trifluoro acrylic acid, A pentafluoro benzoic acid, a pentafluoro phenol, trifluoroacetic acid sodium, A trifluoroacetic acid potassium, trifluoroacetic acid ammonium, trifluoro sodium propionate, A trifluoro propionic-acid potassium, trifluoro propionic-acid ammonium, F-butanoic acid sodium, F-butanoic acid potassium, F-butanoic acid ammonium, F-hexanoic-acid sodium, F-hexanoic-acid potassium, F-hexanoic-acid ammonium, F-octanoic-acid sodium, F-octanoic-acid potassium, F-octanoic-acid ammonium, F-decanoic-acid sodium, F-decanoic-acid potassium, F-decanoic-acid ammonium, F-dodecanoic acid sodium, F-dodecanoic acid potassium, F-dodecanoic acid ammonium, trifluoro acrylic-acid sodium, A trifluoro acrylic-acid potassium, trifluoro acrylic-acid ammonium, Pentafluoro sodium benzoate, a pentafluoro benzoic-acid potassium, Pentafluoro ammonium benzoate, pentafluoro sodium phenolate, Organic fluorine compounds and those ammonium salt, such as a pentafluoro phenol potassium and pentafluoro phenol ammonium; A hydrofluoric acid, Fluorophosphoric acid, hydrogen hexafluorosilicate, tetrafluoroboric, a hexafluoro titanate acid, A sodium fluoride, a potassium fluoride, ammonium fluoride, ammonium hydrogendifluoride, 2 potassium hydrogen fluorides, fluorophosphoric acid sodium, a fluorophosphoric acid potassium, Fluorophosphoric acid ammonium, sodium hexafluorosilicate, a hydrogen-hexafluorosilicate potassium, Ammonium hexafluorosilicate, tetrafluoroboric sodium, Inorganic fluorine compounds and those ammonium salt, such as a tetrafluoroboric potassium, tetrafluoroboric ammonium, hexafluoro titanate-acid sodium, hexafluoro potassium titanate, and hexafluoro titanate-acid ammonium, are mentioned. However, since contamination according [ cases, such as a silicon substrate for semiconductor integrated circuits, ] to alkali metal, alkaline earth metal, a halogenide, etc. in the base to apply is not desirable, an acid or its ammonium salt is desirable. It is not the limitation when a substrate is a glass substrate etc. F-butanoic acid, F-hexanoic acid, F-octanoic acid, F-decanoic acid, F-dodecanoic acid, a trifluoro acrylic acid, and a pentafluoro benzoic acid are more desirable also in it.

[0020]A metaled oxidizer may be added in the polish liquid for metals of this invention. As a metaled oxidizer, a hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ), a nitric acid, a potassium periodate, a hypochlorous acid, ozone water, etc. are mentioned, and especially a hydrogen peroxide is desirable also in it. When a substrate is a silicon substrate containing the component for integrated circuits, since the contamination by alkali metal, alkaline earth metal, a halogenide, etc. is not desirable, its oxidizer which does not contain a nonvolatile substance is desirable. However, since time amount change of a presentation is sharp, as for ozone water, the hydrogen peroxide is most suitable. However, when the substrate for application is a glass substrate which does not contain a semiconductor device, even if it is an oxidizer containing a nonvolatile substance, it does not interfere.

[0021]A metal oxide resolvent may be added in the polish liquid for metals of



this invention. The water-soluble thing of a metal oxide resolvent is desirable. The water solution is suitable although chosen out of the following groups. A formic acid, an acetic acid, a propionic acid, butanoic acid, a valeric acid, 2-methyl butanoic acid, n-hexanoic acid, 3 and 3-dimethyl butanoic acid, 2-ethyl butanoic acid, 4-methyl pentanoic acid, n-oenanthic acid, 2-methylhexane acid, n-octanoic acid, 2-ethylhexanoic acid, a benzoic acid, A glycolic acid, a salicylic acid, a glyceric acid, oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, A glutaric acid, an adipic acid, a pimelic acid, a maleic acid, a phthalic acid, a malic acid, Those mixture [ , such as chromic acids such as a salt, a sulfuric acid a nitric acid, ammonia, ammonium salt, for example, ammonium persulfate, an ammonium nitrate, and an ammonium chloride, ], such as ammonium salt of those organic acids, such as a tartaric acid and a citric acid, etc. is mentioned. In these, a formic acid, a malonic acid, a malic acid, a tartaric acid, and a citric acid are suitable to the cascade screen containing at least one sort of metal layers chosen from the oxide of copper, a copper alloy and copper, or a copper alloy. These are desirable at the point which balance with a protective coat formation agent tends to acquire. It is desirable at the point that an etch rate can be controlled effectively, maintaining a CMP rate practical about a malic acid, a tartaric acid, and especially a citric acid.

[0022]A protective coat formation agent may be added in the polish liquid for metals of this invention. What was chosen from the following groups is suitable for a protective coat formation agent. Ammonia; Dimethylamine, a trimethylamine, triethylamine, Alkylamine, such as propylenediamine, and ethylene-diamine-tetraacetic acid (EDTA), Amines, such as sodium diethyldithiocarbamate and chitosan; A glycine, L-alanine, the beta-alanine, L-2-aminobutyric acid, L-norvaline, L-valine, L-leucine, L-norleucine, L-isoleucine, L-alloisoleucine, L-phenylalanine, L-proline, a sarcosine, L-ornithine, L-lysine, a taurine, L-serine, L-threonine, L-allothreonine, L-homoserine, L-thyrosin, 3, a 5-diiodo-L-thyrosin, A beta-(3, 4-dihydroxy phenyl)-L-alanine, L-thyroxine, 4-hydroxy-L-proline, L-cystine, L-methionine, L-ethionine, L-lanthionine, L-cystathionine, L-cystine, L-cystine acid, L-asparatic acid, L-glutamic acid, an S-(carboxymethyl)-L-cystine, 4-aminobutyric acid, L-asparagine, L-glutamine, azaserine, L-arginine, L-canavanine, L-citrulline, a delta-hydroxy-L-lysine, A creatine, L-kynurenine, L-histidine, a 1-methyl-L-histidine, A 3-methyl-L-histidine, ergothioneine, L-tryptophan, Amino acid, such as actinomycin C 1, apamin, Angiotensin I, Angiotensin II, and antipain; A dithione, Cuproin (2 and 2'-biquinoline), neocuproin (2, the 9-dimethyl -1, 10-phenanthroline), Imines, such as bathocuproine (2, the 9-dimethyl -4, 7-diphenyl -1, 10-phenanthroline) and KYUPERAZON (bis-cyclohexanone oxalyl hydrazone); A benzimidazole-2-thiol, 2-[2-(benzothiazolyl)] thio propionic acid, a 2-[2-(benzothiazolyl)] thio butyl acid, 2-mercaptobenzothiazole, 1 and 2, 3-triazole, 1 and 2, 4-triazole, 3-amino-1H- 1, 2, 4-triazole, and benzotriazol --1-hydroxy benzotriazol, 1-dihydroxy propyl benzotriazol, 2, 3-dicarboxy propyl benzotriazol, 4-hydroxy benzotriazol, 4-carboxyl-1H-benzotriazol, 4-methoxycarbonyl-1H-benzotriazol, 4-butoxycarbonyl-1H-benzotriazol, 4-octyloxy carbonyl-1H-benzotriazol, 5-hexyl benzotriazol, N-(1, 2, 3-benzotriazolyl-1-methyl)-N -(1, 2, 4-triazoryl-1-methyl)- 2-ethylhexylamine, Azoles, such as tolyl triazole, naphth triazole, and bis[(1-benzotriazolyl) methyl] phosphonic acid; A nonyl mercaptan, Saccharides, such as mercaptans [ , such as dodecyl mercaptan, a triazine thiol, triazine dithiol, and triazine trithiol ]; and a glucose, and a cellulose, are mentioned. It is desirable when chitosan, ethylene-diamine-tetraacetic acid, L-tryptophan, KYUPERAZON, triazine dithiol, benzotriazol, 4-hydroxy benzotriazol, 4-carboxyl benzotriazol butylester, tolyl triazole, and naphth triazole are compatible in a high CMP rate and a low etch rate also in it.

[0023]A water soluble polymer may be added in the polish liquid for metals of this invention. As a water soluble polymer, what was chosen from the following groups is suitable. Amino acid salts, such as polysaccharide; glycine ammonium salt, such as an alginic acid, a pectic acid, a carboxymethyl cellulose, an agar,

curdlan, and a pullulan, and glycine sodium salt; The Pori aspartic acid, Polyglutamic acid, the poly lysine, the Pori malic acid, polymethacrylic acid, Polymethacrylic acid ammonium salt, polymethacrylic acid sodium salt, A polyamide acid, a polymer lane acid, the Pori itaconic acid, the Pori fumaric acid, Pori (p-styrene carboxylic acid), Polyacrylic acid, polyacrylic acid ammonium salt, a sodium polyacrylate salt, Polyacrylamide, amino polyacrylamide, a polyamide acid, polyamide acid ammonium salt, Polycarboxylic acid and its salts, such as polyamide acid sodium salt and the Pori glyoxylic acid; vinyl system polymers, such as polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, and the poly acrolein, etc. are mentioned. However, since contamination according [ cases, such as a silicon substrate for semiconductor integrated circuits, ] to alkali metal, alkaline earth metal, a halogenide, etc. does not have the desirable substrate to apply, an acid or its ammonium salt is desirable. It is not the limitation when a substrate is a glass substrate etc. A pectic acid, an agar, the Pori malic acid, polymethacrylic acid, polyacrylic acid, polyacrylic acid ammonium salt, polymethacrylic acid ammonium salt, polyacrylamide, polyvinyl alcohol and polyvinyl pyrrolidones, those ester, and those ammonium salt are desirable also in it.

[0024]An abrasive grain may be added in the polish liquid for metals of this invention. As an abrasive grain, although any of organic substance abrasive grains, such as inorganic substance abrasive grains, such as a silica, an alumina, Seria, a titania, a zirconia, a gel maniac, and silicon carbide, polystyrene, the poly acrylic, and a polyvinyl chloride, are sufficient, the distributed stability in the inside of polish liquid is good, and colloidal silica or a colloidal alumina 100nm or less has desirable mean particle diameter with few occurrences of the polish blemish (scratch) generated by CMP. 20nm or less of a mean diameter to which the polish rate of a barrier layer becomes larger, and the polish rate of diacid-ized silicon becomes smaller is more desirable. The manufacture approach according [ colloidal silica ] to hydrolysis of a silicon alkoxide or the ion exchange of a specific silicate is learned, and the manufacture approach according [ a colloidal alumina ] to hydrolysis of an aluminium nitrate is learned.

[0025]It is the cascade screen which contains at least one sort chosen from the oxide (henceforth a copper alloy) of copper, a copper alloy and copper, or a copper alloy as a metal membrane which applies this invention.

[0026]It is desirable to be referred to as 0.00001-0.005 mols to the AUW of 100g of the polish liquid for metals, as for the loadings of the fluorine-containing compound component in this invention, it is more desirable to be referred to as 0.00005-0.0025 mols, and especially its thing set to 0.0005-0.0015 mols is desirable. When these loadings exceed 0.005 mols, there is an inclination for CMP rate control of an insulator layer to become difficult.

[0027]A metaled oxidizer can also be added in this invention. It is desirable to be referred to as 0.003-0.7 mols to the AUW of 100g of the polish liquid for metals, as for the loadings of an oxidizer component, it is more desirable to be referred to as 0.03-0.5 mols, and especially its thing set to 0.2-0.3 mols is desirable. When less than 0.003 mols of metaled oxidation are [ these loadings ] insufficient, and a CMP rate is low and exceeds 0.7 mols, the inclination which a dry area produces is in a polished surface.

[0028]A metal oxide resolvent can also be added in this invention. It is desirable to be referred to as 0-0.005 mols to the AUW of 100g of the polish liquid for metals, as for the loadings of the metal oxide resolvent component in this invention, it is more desirable to be referred to as 0.00005-0.0025 mols, and especially its thing set to 0.0005-0.0015 mols is desirable. When these loadings exceed 0.005 mols, there is an inclination for control of etching to become difficult.

[0029]A protective coat formation agent can also be added in this invention. As for the loadings of a protective coat formation agent, it is more desirable that being referred to as 0.0001-0.05 mols to the AUW of 100g of the polish liquid for metals sets to 0.0003-0.005 mols preferably, and especially its thing set to

0.0005-0.0035 mols is desirable. When there is an inclination it to become difficult in less than 0.0001 mols to control [ of etching ] these loadings and it exceeds 0.05 mols, there is an inclination for a CMP rate to become low.

[0030]A water soluble polymer can also be added in this invention. The loadings of a water soluble polymer have especially the desirable thing that it considers more preferably as 0.01 - 0.08 % of the weight that considering as 0.001 - 0.3 % of the weight to the AUW of 100g of the polish liquid for metals considers as 0.003 - 0.1 % of the weight preferably. There is an inclination for a combined effect with a protective coat formation agent not to show up [ these loadings ] in etching control at less than 0.001 % of the weight, and when it exceeds 0.3 % of the weight, there is an inclination for a CMP rate to fall. As for the weight average molecular weight of a water soluble polymer, carrying out to 500 or more is desirable, and especially the thing that carrying out to 1500 or more does to 5000 or more more preferably is desirable. Although especially the upper limit of weight average molecular weight is not specified, it is 5 million or less from a soluble viewpoint. It is in the inclination which a CMP rate with weight average molecular weight high at less than 500 does not discover. It is desirable that the weight average molecular weight of a water soluble polymer uses at least two or more sorts from which 500 or more weight average molecular weight differs in this invention. It may be a water soluble polymer of the same kind, or you may be a water soluble polymer of a different kind.

[0031]An abrasive grain can also be added in this invention. As for the loadings of an abrasive grain, it is desirable to consider as 0.01 - 10 % of the weight to the AUW of 100g of the polish liquid for metals, and it is more desirable to consider as 0.05 - 5 % of the weight. Especially the thing to consider as 0.05 - 1 % of the weight is desirable. If there is no effectiveness that these loadings contain an abrasive grain at less than 0.01 % of the weight and it exceeds 10 % of the weight, the polish rate by CMP is saturated, and an increment will not be seen even if it adds more than it.

[0032]The polish approach of this invention is the polish approach which grinds the ground film by moving a turn table and a substrate relatively, where the substrate which has the ground film is pressed to abrasive cloth, supplying the aforementioned polish liquid for metals on the abrasive cloth of a turn table. The common polish equipment which has a holder holding a semi-conductor substrate and the surface plate (the motor which can change a rotational frequency is attached) which stuck abrasive cloth (pad) as equipment to grind can be used. As abrasive cloth, a common nonwoven fabric, foaming polyurethane, a porosity fluororesin, etc. can be used, and there is especially no limit. Although there is no limit in polish conditions, the rotational speed of a surface plate has desirable low rotation of 200 or less rpm so that a substrate may not jump out. It is desirable that the forcing pressure to the abrasive cloth of the semi-conductor substrate which has the ground film is 9.8-98KPa (100 - 1000 gf/cm<sup>2</sup>), and in order to satisfy the homogeneity within a wafer side of a CMP rate, and the surface smoothness of a pattern, it is more desirable that it is 9.8-49KPa (100 - 500 gf/cm<sup>2</sup>). While grinding, the polish liquid for metals is continuously supplied to abrasive cloth with a pump etc. Although there is no limit in this amount of supply, it is desirable that the front face of abrasive cloth is always covered with polish liquid. the semi-conductor substrate after polish termination -- a stream -- it is desirable to make it dry, after discarding the waterdrop which adhered on the semi-conductor substrate after washing in inside using spin-dry etc. well.

[0033]

[Example]Hereafter, an example explains this invention concretely. This invention is not limited by these examples.

(Production of the polish liquid for metals) What added the water 100 weight section to the fluorine-containing compound or acid 0.4 weight section, and was dissolved in it was used as the polish liquid for metals. Moreover, when adding hydrogen peroxide solution, some water is replaced and blended with hydrogen

peroxide solution (a special grade chemical, 30-% of the weight water solution), and desired concentration was obtained. Moreover, when the 0.05 weight section (the amount of solid content) was added when the BTA0.2 weight section (the amount of solid content) is added in the form of the 1 % of the weight water solution of BTA(s) when benzotriazol (BTA) is added, and a water soluble polymer is added, and an abrasive grain was added, the 1.0 weight section was added. Also when BTA, a water soluble polymer, and an abrasive grain were added, the weight section of the water first added so that the AUV of the polish liquid for metals may serve as the 103.4 weight sections was adjusted. pH of each polish liquid is finely tuned with an acid or ammonia, and it was made for a gap to also become within the limits of  $3.0 \pm 0.05$ .

[0034] In examples 1-4 and the examples 1-2 of a comparison, CMP was carried out on the following polish conditions using the above-mentioned polish liquid for metals of the presentation described in Table 1.

(Polish conditions)

Base: Silicon substrate scouring pad in which the copper film with a silicon substrate thickness [ in which the diacid-ized silicone film with a silicon substrate thickness / in which the tantalum nitride film with a silicon substrate thickness / in which the tantalum film with a thickness of 200nm was formed / of 100nm was formed / of 1 micrometer was formed ] of 1 micrometer was formed :

(IC1000 (Rodel, Inc. make))

Foaming polyurethane-resin polishing-pressure force with a closed cell: 24.5KPa (250 gf/cm<sup>2</sup>)

Relative velocity of a substrate and a turn table: 18 m/min (evaluation of a polish article)

CMP rate: The thickness difference in the CMP order of a copper film was converted and calculated from the electric resistance value.

Etch rate: The copper layer thickness difference before and behind the immersion to the stirred polish liquid for metals (a room temperature, 25 degrees C, stirring 100rpm) was converted and calculated from the electric resistance value.

The amount of dishing : A slot with a depth of 0.5 micrometers is formed into diacid-ized silicon. The tantalum nitride film with a thickness of 50nm is formed as a barrier layer by the well-known spatter. Two-step polish is performed using the silicon substrate which formed the copper film by the spatter similarly and was embedded by well-known heat treatment. The amount of film decreases of the wiring metal section to the insulator layer section was calculated from the shape of surface type of the stripe-like pattern section with which 100 micrometers of wiring metal \*\*\*\* and 100 micrometers of insulator layer \*\*\*\* were located in a line by turns with the sensing-pin type level difference plan. As 1st step polish liquid for copper, the polish velocity ratio of the copper to tantalum nitride ground using sufficiently large copper or the polish liquid for copper alloys. Two steps were ground until it produced the substrate sample so that the amount of dishing measured after the barrier layer had been exposed on the insulator layer section might be set to 50nm, and the barrier layer was lost in the insulator layer section after the 1st step polish.

The amount of SHININGU: The shape of surface type of the stripe-like pattern section of total width-of-face width of face of 2.5mm with which 4.5 micrometers of wiring metal \*\*\*\* formed in the above-mentioned substrate for the amount evaluation of dishing and 0.5 micrometers of insulator layer \*\*\*\* were located in a line by turns was measured with the sensing-pin type level difference meter, and the amount of film decreases of the insulator layer section near a pattern center to the insulator layer field section of the stripe-like pattern circumference was calculated.

Two steps were ground until it produced the substrate sample so that the amount of SHININGU measured after the barrier layer had been exposed on the insulator layer section might be set to 20nm, and the barrier layer was lost in the insulator layer section after the 1st step polish. The polish rate and polish velocity ratio by CMP of examples 1-4 and the examples 1-2 of a comparison were

shown in Table 1. Moreover, the amount of dishing and the amount of SHININGU were shown in Table 2.

[0035]

[Table 1]

項目	酸	過酸化水素濃度 (wt%)	BTA濃度 (wt%)	砥粒	水溶性高分子 (分子量 MW)	CMP 研磨速度 (nm/min) (研磨速度比: /Cu)			
						Ta	TaN	Cu	SiO <sub>2</sub>
						Ta/Cu		TaN/Cu	
実施例 1	フッ化水素酸	0	0	なし	なし	39.0	51.8	2.5	3.9
						26.00	34.53		
実施例 2	F-酸	0.15	0	なし	なし	28.7	46.2	9.4	2.2
						3.05	4.91		
実施例 3	トリフルオロメタノール酸	3.0	0.2	なし	なし	13.2	16.9	4.6	2.3
						2.87	3.67		
実施例 4	ヘキサフルオロ安息香酸	0.15	0.2	なし	なし	23.9	34.8	2.9	1.1
						8.24	12.00		
比較例 1	シュウ酸	0.15	0.2	コロゲル状	なし	36.5	47.9	20.5	0.9
						1.78	2.34		
比較例 2	コハク酸	0	0.2	γ-アルミナ	なし	49.2	53.4	11.6	3.5
						4.24	4.60		

[0036]

[Table 2]

項目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
ディッシング量 (nm)	20	75	50	30	90	80
シニグ量 (nm)	130	40	40	25	30	200

[0037] If the oxalic acid which is not a fluorine-containing compound is used as shown in the example 1 of a comparison, compared with an example 4, a copper CMP rate (polish rate) will become high, and the polish velocity ratio of a barrier layer / copper will become low. Moreover, although a copper CMP rate (polish rate) will not change compared with examples 2 and 4 if the hydrogen peroxide which is an oxidizer as shown in the example 2 of a comparison is made nothing and gamma-alumina is used as an abrasive grain, but the polish velocity ratio of a barrier layer / copper becomes high, the amount of dishing is large, and since the polish rate of an insulator layer SiO<sub>2</sub> is high, the amount of SHININGU also becomes large. In spite of not including an abrasive grain if a fluorine-containing compound is used as shown in examples 1-4 to these, the CMP rate of a barrier layer can be made high and the polish rate and the amount of SHININGU of an insulator layer can discover a small polish property. And by increasing the amount of BTA(s), since reduction of a copper CMP rate is possible, the amount of dishing can also be reduced and high flattening can be carried out.

[0038]

[Effect of the Invention] By including a fluorine-containing compound, the polish liquid for metals of this invention can discover a high CMP rate, and can form a reliable embedding pattern.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-144044

(P2001-144044A)

(43)公開日 平成13年5月25日(2001.5.25)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テームコード <sup>*</sup> (参考)	
H01L 21/304	622	H01L 21/304	622C	3C058
			622D	4K057
B24B 37/00		B24B 37/00	H	5F033
C23F 1/18		C23F 1/18		5F043
1/26		1/26		
審査請求 未請求 請求項の数15 OL (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平11-321720

(22)出願日 平成11年11月11日(1999.11.11)

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 内田 剛

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内

(72)発明者 上方 康雄

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内

(74)代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属用研磨液及びそれを用いた研磨方法

(57)【要約】

【課題】 タンタルや窒化タンタルの高いCMP速度を発現し、高平坦化、ディッシング量低減及びエロージョン量低減を可能とし、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属用研磨液及びそれを用いた研磨方法を提供する。

【解決手段】 含フッ素化合物及び水を含有する金属用研磨液。研磨定盤の研磨布上に前記の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨する研磨方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 含フッ素化合物及び水を含有する金属用研磨液。

【請求項2】 含フッ素化合物が、有機フッ素化合物、無機フッ素化合物、及びそれらのアンモニウム塩から選ばれた少なくとも1種である請求項1に記載の金属用研磨液。

【請求項3】 金属の酸化剤をさらに含む請求項1または請求項2に記載の金属用研磨液。

【請求項4】 酸化金属溶解剤をさらに含む請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項5】 金属表面に対する保護膜形成剤をさらに含む請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項6】 水溶性高分子をさらに含む請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項7】 金属の酸化剤が、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水から選ばれた少なくとも1種である請求項3ないし請求項6のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項8】 酸化金属溶解剤が、有機酸から選ばれた少なくとも1種である請求項4ないし請求項7のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項9】 保護膜形成剤が、含窒素化合物及びその塩、メルカプタン、グルコース及びセルロースから選ばれた少なくとも1種である請求項5ないし請求項8のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項10】 水溶性高分子が、ポリアクリル酸もしくはその塩、ポリメタクリル酸もしくはその塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンからなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項6ないし請求項9のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項11】 水溶性高分子の重量平均分子量が500以上の重量平均分子量が異なる少なくとも2種以上を用いる請求項6ないし請求項10のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項12】 請求項1ないし請求項11のいずれかに記載の金属用研磨液に砥粒を1重量%以下含む金属用研磨液。

【請求項13】 研磨される金属膜が、銅及び銅合金のバリア層である請求項1ないし請求項12のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項14】 上記バリア層が、タンタル、窒化タンタル、タンタル合金、その他のタンタル合金である請求項13に記載の金属用研磨液。

【請求項15】 研磨定盤の研磨布上に請求項1ないし請求項14のいずれかに記載の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜

を研磨する研磨方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に半導体デバイスの配線工程における金属用研磨液及びそれを用いた研磨方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路（以下LSIと記す）の高集積化、高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。化学機械研磨（以下CMPと記す）法もその一つであり、LSI製造工程、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線形成において頻繁に利用される技術である。この技術は、例えば米国特許第4944836号に開示されている。

【0003】また、最近ではLSIを高性能化するために、配線材料として銅合金の利用が試みられている。しかし、銅合金は従来のアルミニウム合金配線の形成で頻繁に用いられたドライエッチング法による微細加工が困難である。そこで、あらかじめ溝を形成してある絶縁膜上に銅合金薄膜を堆積して埋め込み、溝部以外の銅合金薄膜をCMPにより除去して埋め込み配線を形成する、いわゆるダマシン法が主に採用されている。この技術は、例えば特開平2-278822号公報に開示されている。

【0004】金属のCMPの一般的な方法は、円形の研磨定盤（プラテン）上に研磨パッドを貼り付け、研磨パッド表面を金属用研磨液で浸し、基体の金属膜を形成した面を押し付けて、その裏面から所定の圧力（以下研磨圧力と記す）を加えた状態で研磨定盤を回し、研磨液と金属膜の凸部との機械的摩擦によって凸部の金属膜を除去するものである。

【0005】CMPに用いられる金属用研磨液は、一般には酸化剤及び固体砥粒からなり必要に応じてさらに酸化金属溶解剤、保護膜形成剤が添加される。まず酸化によって金属膜表面を酸化し、その酸化層を固体砥粒によって削り取るのが基本的なメカニズムと考えられている。凹部の金属表面の酸化層は研磨パッドにあまり触れず、固体砥粒による削り取りの効果が及ばないの  
40で、CMPの進行とともに凸部の金属層が除去されて基体表面は平坦化される。この詳細についてはジャーナル・オブ・エレクトロケミカルソサエティ誌（Journal of Electrochemical Society）の第138巻11号（1991年発行）の3460～3464頁に開示されている。

【0006】CMPによる研磨速度を高める方法として酸化金属溶解剤を添加することが有効とされている。固体砥粒によって削り取られた金属酸化物の粒を研磨液に溶解させてしまうと固体砥粒による削り取りの効果が増すためであると解釈できる。但し、凹部の金属膜表面の



酸化層も溶解（以下エッチングと記す）されて金属膜表面が露出すると、酸化剤によって金属膜表面がさらに酸化され、これが繰り返されると凹部の金属膜のエッチングが進行してしまい、平坦化効果が損なわれることが懸念される。これを防ぐためにさらに保護膜形成剤が添加される。酸化金属溶解剤と保護膜形成剤の効果のバランスを取ることが重要であり、凹部の金属膜表面の酸化層はあまりエッチングされず、削り取られた酸化層の粒が効率良く溶解されCMPによる研磨速度が大きいことが望ましい。

【0007】このように酸化金属溶解剤と保護膜形成剤を添加して化学反応の効果を加えることにより、CMP速度（CMPによる研磨速度）が向上すると共に、CMPされる金属層表面の損傷（ダメージ）も低減される効果が得られる。

【0008】しかしながら、従来の固体砥粒を含む金属用研磨液を用いてCMPによる埋め込み配線形成を行う場合には、（１）埋め込まれた金属配線の表面中央部分が等方的に腐食されて皿の様に窪む現象（以下ディッシングと記す）の発生、（２）固体砥粒に由来する研磨傷（スクラッチ）の発生、（３）研磨後の基体表面に残留する固体砥粒を除去するための洗浄プロセスが複雑であること、（４）固体砥粒そのものの原価や廃液処理に起因するコストアップ、等の問題が生じる。

【0009】ディッシングや研磨中の銅合金の腐食を抑制し、信頼性の高いLSI配線を形成するために、グリシン等のアミノ酢酸又はアミド硫酸からなる酸化金属溶解剤及びBTA（ペンソトリアゾール）を含有する金属用研磨液を用いる方法が提唱されている。この技術は例えば特開平8-83780号公報に記載されている。

【0010】銅または銅合金のダマシン配線形成やタングステン等のプラグ配線形成等の金属埋め込み形成においては、埋め込み部分以外に形成される層間絶縁膜である二酸化シリコン膜の研磨速度も大きい場合には、層間絶縁膜ごと配線の厚みが薄くなるシニングが発生する。その結果、配線抵抗の増加やパターン密度等により抵抗のばらつきが生じるために、研磨される金属膜に対して二酸化シリコン膜の研磨速度が十分小さい特性が要求される。そこで、酸の解離により生ずる陰イオンにより二酸化シリコンの研磨速度を抑制することにより、研磨液のpHを $pK_a - 0.5$ よりも大きくする方法が提唱されている。この技術は、例えば特許第2819196号公報に記載されている。

【0011】一方、配線の銅或いは銅合金等の下層には、層間絶縁膜中への銅拡散防止のためにバリア層として、タンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物等が形成される。したがって、銅或いは銅合金を埋め込む配線部分以外では、露出したバリア層をCMPにより取り除く必要がある。しかし、これらのバリア層導体膜は、銅或いは銅合金に比べ硬度が高い

ために、銅または銅合金用の研磨材料の組み合わせでは十分なCMP速度が得られない場合が多い。そこで、銅或いは銅合金を研磨する第1工程と、バリア層導体を研磨する第2工程からなる2段研磨方法が検討されている。

【0012】銅或いは銅合金を研磨する第1工程と、バリア層を研磨する第2工程からなる2段研磨方法では、被研磨膜の硬度や化学的性質が異なるために、研磨液のpH、砥粒及び添加剤等の組成物について、かなり異なる性質のものが検討されている。バリア層として用いられるタンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物は、化学的に安定でエッチングが難しく、室温でエッチングが可能な化合物は、含フッ素化合物のみであるとされている。但し、含フッ素化合物のみではタンタルや窒化タンタルの高いCMP研磨速度は得られないとされており、砥粒と含フッ素化合物を共に含有する研磨液を用いたバリア層の研磨技術が開発されている。この技術は、例えば特開平10-67986号公報に開示されている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の金属膜研磨用の固体砥粒を主成分として含む研磨剤を用いてCMPにより配線及びプラグを形成する場合、少なくとも以下の（１）～（６）に挙げる問題が発生している。

（１）絶縁膜に形成された溝の内部に埋め込まれる金属配線の表面中央部分が周辺部分よりも過剰に研磨されて凹む現象（ディッシング）及び配線部周囲の絶縁膜表面が研磨される現象（以後エロージョンと記す）の発生、（２）研磨用の固体砥粒による研磨傷（スクラッチ）の発生、（３）CMP後のウエハ表面に研磨砥粒が多数残留することによって由来する洗浄プロセス増加、（４）砥粒の製造コスト、パッド上の砥粒目詰まり等によって由来するCMPに用いる消耗品のコスト高、（５）研磨剤供給系での砥粒沈殿防止機構、砥粒使用に伴うクリーンルーム内の発塵低減機構、廃液処理等を必要とする、（６）リサイクルが容易でなくコスト高であること。上記の問題点は全て高濃度の研磨砥粒を含む研磨剤によってCMPを行うことが原因となっている。しかし、バリア層として用いられるタンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物は、化学的に安定でエッチングが難しく、硬度が高いために機械的な研磨も銅または銅合金ほど容易ではなく、砥粒の硬度を上げる必要があるとされている。そこで砥粒の硬度を上げた場合には、銅または銅合金に研磨キズが発生して電気特性不良の原因になったり、砥粒の粒子濃度を高くした場合には、二酸化シリコン膜の研磨速度が大きくなってしまいエロージョンが発生するという問題があった。さらに、含フッ素化合物はバリア層のみならず二酸化シリコン膜をもエッチングしてしまうため、砥粒と含フッ素化合物を共に含有

する研磨液を用いたバリア層の研磨方法ではエロージョンが増大するという問題があった。本発明は、タンタルや窒化タンタルの高いCMP速度を発現し、高平坦化、ディッシング量低減及びエロージョン量低減を可能とし、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属用研磨液及びそれを用いた研磨方法を提供するものである。また、本発明は、銅または銅合金とバリア層導体とを連続して効率的に研磨を行うことができ、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする基板の研磨方法を提供するものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、(1)含フッ素化合物及び水を含有する金属用研磨液である。(2)含フッ素化合物が、有機フッ素化合物、無機フッ素化合物、及びそれらのアンモニウム塩から選ばれた少なくとも1種である請求項1に記載の金属用研磨液、(3)金属の酸化剤をさらに含む上記(1)または(2)に記載の金属用研磨液、(4)酸化金属溶解剤をさらに含む上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の金属用研磨液、(5)金属表面に対する保護膜形成剤をさらに含む上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の金属用研磨液、(6)水溶性高分子をさらに含む上記(1)ないし(5)のいずれかに記載の金属用研磨液、(7)金属の酸化剤が、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水から選ばれる少なくとも1種である上記(3)ないし(6)のいずれかに記載の金属用研磨液、(8)酸化金属溶解剤が、有機酸から選ばれる少なくとも1種である上記(4)ないし(7)のいずれかに記載の金属用研磨液、(9)保護膜形成剤が、含窒素化合物及びその塩、メルカプタン、グルコース及びセルロースから選ばれた少なくとも1種である上記(5)ないし(8)のいずれかに記載の金属用研磨液、(10)水溶性高分子が、ポリアクリル酸もしくはその塩、ポリメタクリル酸もしくはその塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンからなる群から選ばれた少なくとも1種である上記(6)ないし(9)のいずれかに記載の金属用研磨液、(11)水溶性高分子の重量平均分子量が500以上の重量平均分子量が異なる少なくとも2種以上を用いる上記(6)ないし(10)のいずれかに記載の金属用研磨液、(12)上記(1)ないし(11)のいずれかに記載の金属用研磨液に砥粒を1重量%以下含む金属用研磨液、(13)研磨される金属膜が、銅及び銅合金のバリア層である上記(1)ないし(12)のいずれかに記載の金属用研磨液、(14)上記バリア層が、タンタル、窒化タンタル、タンタル合金、その他のタンタル合金である上記(13)に記載の金属用研磨液である。また、本発明は、(15)研磨定盤の研磨布上に上記(1)ないし(14)のいずれかに記載の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研

磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨する研磨方法である。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の金属用研磨液は、含フッ素化合物及び水を含有する。本発明で使用する含フッ素化合物としては、有機フッ素化合物もしくは無機フッ素化合物、及びそれらのアンモニウム塩から選ばれた少なくとも1種が好ましく、F-酪酸、F-ヘキサン酸、F-オクタン酸、F-デカン酸、F-ドデカン酸、トリフルオロアクリル酸、ペンタフルオロ安息香酸及びそれらのアンモニウム塩から選ばれた少なくとも1種が好ましい。本発明における金属用研磨液は、さらに金属の酸化剤を含有することができる。本発明で使用する酸化剤としては、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水から選ばれた少なくとも1種が好ましい。本発明における金属用研磨液は、さらに金属表面に対する保護膜形成剤を含有することができる。本発明で使用する保護膜形成剤は金属表面に保護膜を形成するもので、保護膜形成剤としては、含窒素化合物及びその塩、メルカプタン、グルコース及びセルロースから選ばれた少なくとも1種が好ましい。本発明における金属用研磨液は、さらに水溶性高分子を含有することができる。本発明で使用する水溶性高分子としては、多糖類、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル及びその塩、及びビニル系ポリマから選ばれる少なくとも1種が好ましい。本発明における金属用研磨液は、さらに必用に応じて少なくとも1種類以上の有機酸等の酸化金属溶解剤や砥粒を含有することができる。本発明の金属用研磨液を用いて銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物から選ばれる少なくとも1種の金属層を含む積層膜からなる金属膜を研磨する工程によって少なくとも金属膜の一部を除去することができる。本発明の研磨方法は、研磨定盤の研磨布上に前記の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨することができる。

【0016】本発明では含フッ素化合物を用いることによりタンタル、窒化タンタルの高い研磨を発現する金属用研磨液とそれを用いた基板の研磨方法を提供することができる。本発明における金属用研磨液のpHは、9を超えて大きいと二酸化シリコン膜のCMP速度が大きくなる。pHは酸の添加量により調整することができる。また、アンモニア、水酸化ナトリウム、テトラメチルアンモニウムハイドライド等のアルカリ成分の添加によっても調整可能である。必要に応じて、金属の酸化剤、水溶性高分子、砥粒を添加してもよい。

【0017】本発明においては、表面に凹部を有する基体上に銅、銅合金(銅/クロム等)を含む金属膜を形成・充填する。この基体を本発明による金属用研磨液を用いてCMPすると、基体の凸部の金属膜が選択的にCM

Pされて、凹部に金属膜が残されて所望の導体パターンが得られる。本発明の金属用研磨液では、実質的に固体砥粒を含まなくとも良く、固体砥粒よりもはるかに機械的に柔らかい研磨パッドとの摩擦によってCMPが進むために研磨傷は劇的に低減される。本発明の金属用研磨液は、含フッ素化合物及び水を必須成分とする。必要に応じて金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性高分子を含むことができる。固体砥粒は実質的に含まれなくとも良いが、使用することもできる。

【0018】本発明における金属用研磨液の金属の酸化剤は、水溶性高分子を含有する場合には、濃度が0.01~1.5重量%であると好ましい。水溶性高分子は、タンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物或いはその酸化膜表面に吸着するために、高いCMP速度が得られる酸化剤濃度範囲が小さくなる。また、水溶性高分子は、特に窒化タンタルや窒化チタン等の窒化化合物膜の表面に吸着し易いために、窒化タンタルや窒化チタン等の窒化化合物膜のCMP速度が小さくなる。一方、水溶性高分子は、金属の表面保護膜形成効果を有し、ディッシングやエロージョン等の平坦化特性を向上させる。

【0019】含フッ素化合物としては、以下の群から選ばれたものが適している。トリフルオロ酢酸、トリフルオロプロピオン酸、F-酪酸、F-ヘキサン酸、F-オクタン酸、F-デカン酸、F-ドデカン酸、トリフルオロアクリル酸、ペンタフルオロ安息香酸、ペンタフルオロフェノール、トリフルオロ酢酸ナトリウム、トリフルオロ酢酸カリウム、トリフルオロ酢酸アンモニウム、トリフルオロプロピオン酸ナトリウム、トリフルオロプロピオン酸カリウム、トリフルオロプロピオン酸アンモニウム、F-酪酸ナトリウム、F-酪酸カリウム、F-酪酸アンモニウム、F-ヘキサン酸ナトリウム、F-ヘキサン酸カリウム、F-ヘキサン酸アンモニウム、F-オクタン酸ナトリウム、F-オクタン酸カリウム、F-オクタン酸アンモニウム、F-デカン酸ナトリウム、F-デカン酸カリウム、F-デカン酸アンモニウム、F-ドデカン酸ナトリウム、F-ドデカン酸カリウム、F-ドデカン酸アンモニウム、トリフルオロアクリル酸ナトリウム、トリフルオロアクリル酸カリウム、トリフルオロアクリル酸アンモニウム、ペンタフルオロ安息香酸ナトリウム、ペンタフルオロ安息香酸カリウム、ペンタフルオロ安息香酸アンモニウム、ペンタフルオロフェノールナトリウム、ペンタフルオロフェノールカリウム、ペンタフルオロフェノールアンモニウム等の有機フッ素化合物及びそれらのアンモニウム塩；フッ化水素酸、フルオロリン酸、ヘキサフルオロ珪酸、テトラフルオロ硼酸、ヘキサフルオロチタン酸、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化アンモニウム、二フッ化水素アンモニウム、二フッ化水素カリウム、フルオロリン酸ナトリウム、フルオロリン酸カリウム、フルオロリン酸アンモニウム、ヘ

キサフルオロ珪酸ナトリウム、ヘキサフルオロ珪酸カリウム、ヘキサフルオロ珪酸アンモニウム、テトラフルオロ硼酸ナトリウム、テトラフルオロ硼酸カリウム、テトラフルオロ硼酸アンモニウム、ヘキサフルオロチタン酸ナトリウム、ヘキサフルオロチタン酸カリウム、ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム等の無機フッ素化合物及びそれらのアンモニウム塩が挙げられる。但し、適用する基体が半導体集積回路用シリコン基板などの場合はアルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物等による汚染は望ましくないため、酸もしくはそのアンモニウム塩が望ましい。基板がガラス基板等である場合はその限りではない。その中でもF-酪酸、F-ヘキサン酸、F-オクタン酸、F-デカン酸、F-ドデカン酸、トリフルオロアクリル酸、ペンタフルオロ安息香酸がより好ましい。

【0020】本発明の金属用研磨液には、金属の酸化剤を添加しても良い。金属の酸化剤としては、過酸化水素( $H_2O_2$ )、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸、オゾン水等が挙げられ、その中でも過酸化水素が特に好ましい。基板が集積回路用素子を含むシリコン基板である場合、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物などによる汚染は望ましくないため、不揮発成分を含まない酸化剤が望ましい。但し、オゾン水は組成の時間変化が激しいので過酸化水素が最も適している。但し、適用対象の基板が半導体素子を含まないガラス基板などである場合は不揮発成分を含む酸化剤であっても差し支えない。

【0021】本発明の金属用研磨液には、酸化金属溶解剤を添加しても良い。酸化金属溶解剤は、水溶性のものが望ましい。以下の群から選ばれたものの水溶液が適している。ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3,3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等、及びそれらの有機酸のアンモニウム塩等の塩、硫酸、硝酸、アンモニア、アンモニウム塩類、例えば過硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム等、クロム酸等又はそれらの混合物等が挙げられる。これらの中ではギ酸、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸が銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物から選ばれた少なくとも1種の金属層を含む積層膜に対して好適である。これらは保護膜形成剤とのバランスが得やすい点で好ましい。特に、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸については実用的なCMP速度を維持しつつ、エッチング速度を効果的に抑制できるという点で好ましい。

【0022】本発明の金属用研磨液には、保護膜形成剤

を添加しても良い。保護膜形成剤は、以下の群から選ばれたものが好適である。アンモニウム；ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、プロピレンジアミン等のアルキルアミンや、エチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム及びキトサン等のアミン；グリシン、L-アラニン、β-アラニン、L-2-アミノ酪酸、L-ノルバリン、L-バリン、L-ロイシン、L-ノルロイシン、L-イソロイシン、L-アロイソロイシン、L-フェニルアラニン、L-プロリン、サルコシン、L-オルニチン、L-リシン、タウリン、L-セリン、L-トレオニン、L-アロトレオニン、L-ホモセリン、L-チロシン、3, 5-ジヨード-L-チロシン、β-(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-L-アラニン、L-チロキシン、4-ヒドロキシ-L-プロリン、L-シスチン、L-メチオニン、L-エチオニン、L-ランチオニン、L-シスタチオニン、L-シスチン、L-シスチン酸、L-アスパラギン酸、L-グルタミン酸、S-(カルボキシメチル)-L-シスチン、4-アミノ酪酸、L-アスパラギン、L-グルタミン、アザセリン、L-アルギニン、L-カナバニン、L-シトルリン、δ-ヒドロキシ-L-リシン、クレアチン、L-キヌレニン、L-ヒスチジン、1-メチル-L-ヒスチジン、3-メチル-L-ヒスチジン、エルゴチオネイン、L-トリプトファン、アクチノマイシンC1、アバミン、アンギオテンシンI、アンギオテンシンII及びアンチバイン等のアミノ酸；ジチゾン、クブロイン(2, 2'-ビキノリン)、ネオクブロイン(2, 9-ジメチル-1, 10-フェナントロリン)、バソクブロイン(2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン)及びキューベラゾン(ビスシクロヘキサノンオキサリルヒドラゾン)等のイミン；ベンズイミダゾール-2-チオール、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオプロピオン酸、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオブチル酸、2-メルカプトベンゾチアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、2, 3-ジカルボキシプロピルベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシル-1H-ベンゾトリアゾール、4-メトキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、4-ブトキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、4-オクチルオキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、5-ヘキシルベンゾトリアゾール、N-(1, 2, 3-ベンゾチアゾリル-1-メチル)-N-(1, 2, 4-トリアゾリル-1-メチル)-2-エチルヘキシルアミン、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾール、ビス[(1-ベンゾトリアゾリル)メチル]ホスホン酸等のアゾール；ノニルメルカブタン、ドデシ

ルメルカブタン、トリアジンチオール、トリアジンジチオール、トリアジントリチオール等のメルカブタン；及びグルコース、セルロース等の糖類が挙げられる。その中でもキトサン、エチレンジアミンテトラ酢酸、L-トリプトファン、キューベラゾン、トリアジンジチオール、ベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシルベンゾトリアゾールブチルエステル、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾールが高いCMP速度と低いエッチング速度を両立する上で好ましい。

【0023】本発明の金属用研磨液には、水溶性高分子を添加しても良い。水溶性高分子としては、以下の群から選ばれたものが好適である。アルギン酸、ペクチン酸、カルボキシメチルセルロース、寒天、カードラン及びブルラン等の多糖類；グリシアンモニウム塩及びグリシナトリウム塩等のアミノ酸塩；ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリリシン、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリマレイン酸、ポリイタコン酸、ポリフマル酸、ポリ(p-スチレンカルボン酸)、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリアクリルアミド、アミノポリアクリルアミド、ポリアミド酸、ポリアミド酸アンモニウム塩、ポリアミド酸ナトリウム塩及びポリグリオキシル酸等のポリカルボン酸及びその塩；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリアクロレイン等のビニル系ポリマー等が挙げられる。但し、適用する基板が半導体集積回路用シリコン基板などの場合はアルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物等による汚染は望ましくないため、酸もしくはそのアンモニウム塩が望ましい。基板がガラス基板等である場合はその限りではない。その中でもペクチン酸、寒天、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドン、それらのエステル及びそれらのアンモニウム塩が好ましい。

【0024】本発明の金属用研磨液には、砥粒を添加しても良い。砥粒としては、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、炭化珪素等の無機物砥粒、ポリスチレン、ポリアクリル、ポリ塩化ビニル等の有機物砥粒のいずれでもよいが、研磨液中での分散安定性が良く、CMPにより発生する研磨傷(スクラッチ)の発生数の少ない、平均粒径が100nm以下のコロイダルシリカまたはコロイダルアルミナが好ましい。平均粒径は、バリア層の研磨速度がより大きくなり、二酸化シリコンの研磨速度がより小さくなる20nm以下がより好ましい。コロイダルシリカはシリコンアルコキシドの加水分解または珪酸ナトリウムのイオン交換による製造方法が知られており、コロイダルアルミナは硝酸

アルミニウムの加水分解による製造方法が知られている。

【0025】本発明を適用する金属膜としては、銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物（以下銅合金という）から選ばれた少なくとも1種を含む積層膜である。

【0026】本発明における含フッ素化合物成分の配合量は、金属用研磨液の総重量100gに対して0.0001～0.005molとすることが好ましく、0.00005～0.0025molとすることがより好ましく、0.0005～0.0015molとすることが特に好ましい。この配合量が0.005molを超えると、絶縁膜のCMP速度抑制が困難となる傾向がある。

【0027】本発明では金属の酸化剤を添加することもできる。酸化剤成分の配合量は、金属用研磨液の総重量100gに対して、0.003～0.7molとすることが好ましく、0.03～0.5molとすることがより好ましく、0.2～0.3molとすることが特に好ましい。この配合量が、0.003mol未満では、金属の酸化が不十分でCMP速度が低く、0.7molを超えると、研磨面に荒れが生じる傾向がある。

【0028】本発明では酸化金属溶解剤を添加することもできる。本発明における酸化金属溶解剤成分の配合量は、金属用研磨液の総重量100gに対して0～0.005molとすることが好ましく、0.00005～0.0025molとすることがより好ましく、0.0005～0.0015molとすることが特に好ましい。この配合量が0.005molを超えると、エッチングの抑制が困難となる傾向がある。

【0029】本発明では保護膜形成剤を添加することもできる。保護膜形成剤の配合量は、金属用研磨液の総重量100gに対して0.0001～0.05molとすることが好ましく、0.0003～0.005molとすることがより好ましく、0.0005～0.0035molとすることが特に好ましい。この配合量が0.0001mol未満では、エッチングの抑制が困難となる傾向があり、0.05molを超えるとCMP速度が低くなってしまう傾向がある。

【0030】本発明では水溶性高分子を添加することもできる。水溶性高分子の配合量は、金属用研磨液の総重量100gに対して0.001～0.3重量%とすることが好ましく、0.003～0.1重量%とすることがより好ましく、0.01～0.08重量%とすることが特に好ましい。この配合量が0.001重量%未満では、エッチング抑制において保護膜形成剤との併用効果が現れない傾向があり0.3重量%を超えるとCMP速度が低下してしまう傾向がある。水溶性高分子の重量平均分子量は500以上とすることが好ましく、1500以上とすることがより好ましく5000以上とすることが特に好ましい。重量平均分子量の上限は特に規定するものではないが、溶解性の観点から500万以下である。重量

平均分子量が500未満では高いCMP速度が発現しない傾向にある。本発明では、水溶性高分子の重量平均分子量が500以上の重量平均分子量が異なる少なくとも2種以上を用いることが好ましい。同種の水溶性高分子であっても、異種の水溶性高分子であってもよい。

【0031】本発明では砥粒を添加することもできる。砥粒の配合量は、金属用研磨液の総重量100gに対して0.01～10重量%とすることが好ましく、0.05～5重量%とすることがより好ましい。0.05～1重量%とすることが特に好ましい。この配合量が0.01重量%未満では砥粒を含有する効果がなく、10重量%を超えるとCMPによる研磨速度は飽和し、それ以上加えても増加が見られない。

【0032】本発明の研磨方法は、研磨定盤の研磨布上に前記の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨する研磨方法である。研磨する装置としては、半導体基板を保持するホルダと研磨布（パッド）を貼り付けた（回転数が変更可能なモータ等を取り付けてある）定盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。研磨条件には制限はないが、定盤の回転速度は基板が飛び出さないように200rpm以下の低回転が好ましい。被研磨膜を有する半導体基板の研磨布への押し付け圧力が9.8～98KPa（100～1000gf/cm<sup>2</sup>）であることが好ましく、CMP速度のウエハ面内均一性及びパターンの平坦性を満足するためには、9.8～49KPa（100～500gf/cm<sup>2</sup>）であることがより好ましい。研磨している間、研磨布には金属用研磨液をポンプ等で連続的に供給する。この供給量に制限はないが、研磨布の表面が常に研磨液で覆われていることが好ましい。研磨終了後の半導体基板は、流水中でよく洗浄後、スピンドライ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させることが好ましい。

【0033】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

（金属用研磨液の作製）含フッ素化合物もしくは酸0.4重量部に水100重量部を加えて溶解したものを金属用研磨液とした。また、過酸化水素水を加える場合は水の一部を過酸化水素水（試薬特級、30重量%水溶液）に置き換えて配合し、所望の濃度が得られるようにした。また、ベンゾトリアゾール（BTA）を加える場合はBTA0.2重量部（固形分量）をBTA1重量%水溶液の形で加え、水溶性高分子を加える場合は0.05重量部（固形分量）を加え、砥粒を加える場合は1.0重量部を加えた。BTA、水溶性高分子及び砥粒を加え



る場合も金属用研磨液の総重量が103.4重量部となるように最初に加える水の重量部を調整した。各研磨液のpHは、酸もしくはアンモニアで微調整していずれも $3.0 \pm 0.05$ の範囲内になるようにした。

【0034】実施例1～4及び比較例1～2では、表1に記した組成の上記金属用研磨液を用いて、下記の研磨条件でCMPした。

(研磨条件)

基体：厚さ200nmのタンタル膜を形成したシリコン基板

厚さ100nmの窒化タンタル膜を形成したシリコン基板

厚さ1μmの二酸化シリコン膜を形成したシリコン基板

厚さ1μmの銅膜を形成したシリコン基板

研磨パッド：(IC1000(ロデール社製))

独立気泡を持つ発泡ポリウレタン樹脂

研磨圧力：24.5KPa(250gf/cm<sup>2</sup>)

基板と研磨定盤との相対速度：18m/min(研磨品の評価)

CMP速度：銅膜のCMP前後での膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

エッチング速度：攪拌した金属用研磨液(室温、25℃、攪拌100rpm)への浸漬前後の銅層膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

ディッシング量：二酸化シリコン中に深さ0.5μmの溝を形成して、公知のスバッタ法によってバリア層とし\*

※て厚さ50nmの窒化タンタル膜を形成し、同様にスバッタ法により銅膜を形成して公知の熱処理によって埋め込んだシリコン基板を用いて2段研磨を行い、触針式段差計で配線金属部幅100μm、絶縁膜部幅100μmが交互に並んだストライプ状パターン部の表面形状から、絶縁膜部に対する配線金属部の膜減り量を求めた。銅用の1段目研磨液としては、窒化タンタルに対する銅の研磨速度比が十分大きい銅または銅合金用の研磨液を使用して研磨した。1段目研磨後に、絶縁膜部にバリア層が露出した状態で測定したディッシング量が、50nmになるように基板サンプルを作製し、絶縁膜部でバリア層がなくなるまで2段研磨した。

シニング量：上記ディッシング量評価用基板に形成された配線金属部幅4.5μm、絶縁膜部幅0.5μmが交互に並んだ総幅2.5mm幅のストライプ状パターン部の表面形状を触針式段差計により測定し、ストライプ状パターン周辺の絶縁膜フィールド部に対するパターン中央付近の絶縁膜部の膜減り量を求めた。

1段目研磨後に、絶縁膜部にバリア層が露出した状態で測定したシニング量が、20nmになるように基板サンプルを作製し、絶縁膜部でバリア層がなくなるまで2段研磨した。実施例1～4及び比較例1～2のCMPによる研磨速度及び研磨速度比を表1に示した。また、ディッシング量とシニング量を表2に示した。

【0035】

【表1】

項目	酸	過酸化水素濃度(wt%)	BTA濃度(wt%)	砥粒	水溶性高分子(分子量MW)	CMP 研磨速度(nm/min) (研磨速度比: /Cu)			
						Ta	TaN	Cu	SiO <sub>2</sub>
						Ta/Cu	TaN/Cu		
実施例1	フッ化水素酸	0	0	なし	なし	39.0	51.8	2.5	3.9
						26.00	34.53		
実施例2	F-酸	0.15	0	なし	なし	28.7	46.2	9.4	2.2
						3.05	4.91		
実施例3	トリフルオロメタノール酸	3.0	0.2	なし	なし	13.2	16.9	4.6	2.3
						2.87	3.67		
実施例4	ペンタフルオロ安息香酸	0.15	0.2	なし	なし	23.9	34.8	2.9	1.1
						8.24	12.00		
比較例1	シュウ酸	0.15	0.2	ポリメチルシリカ	なし	36.5	47.9	20.5	0.9
						1.78	2.34		
比較例2	コハク酸	0	0.2	γ-アルミナ	なし	49.2	53.4	11.6	3.5
						4.24	4.60		

【0036】

【表2】

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
ディッシング量(mm)	20	75	50	30	90	80
シニング量(mm)	130	40	40	25	30	200

【0037】比較例1に示したように含フッ素化合物でないシュウ酸を使用すると、実施例4に比べて銅のCMP速度（研磨速度）が高くなりバリア層／銅の研磨速度比が低くなる。また、比較例2に示すように酸化剤である過酸化水素をなしにしてγ-アルミナを砥粒として用いると、実施例2及び4に比べて銅のCMP速度（研磨速度）は変わらずバリア層／銅の研磨速度比が高くなるが、ディッシング量は大きく、絶縁膜SiO<sub>2</sub>の研磨速度が高いためシニング量も大きくなる。これらに対し、実施例1～4に示したように、含フッ素化合物を使用す\*

＊ると、砥粒を含まないのにも関わらず、バリア層のCMP速度を高くでき、絶縁膜の研磨速度及びシニング量は小さい研磨特性を発現できる。しかも、BTA量を増やすことにより銅のCMP速度の低減が可能なため、ディッシング量も減らすことができ、高平坦化できる。

【0038】

【発明の効果】本発明の金属用研磨液は、含フッ素化合物を含むことにより高いCMP速度を発現し信頼性の高い埋め込みパターンを形成することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマート' (参考)

H 0 1 L 21/306

H 0 1 L 21/306

M

// H 0 1 L 21/3205

21/88

K

(72)発明者 寺崎 裕樹

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 3C058 AA07 CA04 CB10 DA02 DA17

4K057 WA11 WB04 WB08 WB11 WE02

WE07 WE11 WE25 WE30 WG03

(72)発明者 倉田 靖

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社総合研究所内

WG10

5F033 HH21 HH32 MM13 QQ48 QQ50

WW00 XX00

(72)発明者 五十嵐 明子

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社総合研究所内

5F043 AA26 BB30 DD16 DD30 FF07

GG02